Zur Kenntnis

des

Diphenylmaleïnsäureanhydrid.

Von

Gerhard Gysae.

Zur Kenntnis des Diphenylmaleïnsäureanhydrid.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITAT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

MIT DEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM

25. Januar 1893

VON

Gerhard Gysae

aus Stolp in Pommern.

OPPONENTEN:

Dr. jur. Friedrich Gysae.
Dr. phil. Carl Wolff.
Oberlehrer Fritz Schulz.

BERLIN 1893.

BUCHDRUCKEREI RUDOLPH GENSCH

KOMMANDANTEN-STRASSE 7.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0047

Meinen lieben Eltern.

Im Jahre 1878 liess *J. W. Doyer*)* Brom auf Benzylcyanid bei 150—160° einwirken, um ein in der Seitenkette bromiertes Produkt darzustellen. Statt dessen erhielt er einen bromfreien, bei 158° schmelzenden Körper von der empirischen Formel $C_8 H_6 N$, welcher beim Verseifen eine bei 155° schmelzende Säure lieferte. Die Natur der erwähnten Reaktion war durch diese Formeln begreiflicherweise nicht aufgeklärt; infolge dessen nahm *Reimer**)* 2 Jahre später die Untersuchung auf und zeigte, dass das von *Doyer* dargestellte Nitril ein dicyaniertes Stilben ist und nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + 2\,Br_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 - C - CN \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5 - C - CN \end{array} + 4\,HBr.$$

entsteht.

Der durch Verseifung des Nitrils erhaltene Körper ist aber nicht $C_{14}H_{10}(COOH)_2$, sondern um $1\,H_2O$ ärmer, mithin als ein Anhydrid anzusprechen. Man kann Ester und Salze der Säure bereiten; die Säure selbst ist nicht existenzfähig, sondern geht bei ihrer Abscheidung sofort in ihr Anhydrid über. Bei der Destillation ihres Kalksalzes mit Aetzkalk wurde Stilben erhalten; dessen Bildung beweist, dass das Anhydrid einer Stilbendicarbonsäure vorliegt. Letzteres ist von *Reimer* Diphenylfumarsäureanhydrid genannt worden, dürfte aber zweckmässiger als Diphenyl-

*) Inanguraldissertation. Leiden, 1878.

**) Ber. 13, 742 ff.

maleïnsäureanhydrid bezeichnet werden, da die Maleïnsäure, nicht aber die Fumarsäure ein Anhydrid bildet. *Rügheimer**) hat bei der Darstellung von Stilbendicarbonsäureanhydrid aus Phenylbromessigester vermittels Natrium geringe Mengen eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_4$ erhalten, der analog der Fumarsäure sich in der Hitze (bei etwa 240°) schwach gelblich zu färben beginnt und bei 260° unter Zersetzung schmilzt, indem er dabei glatt in Wasser und das Reimer'sche Stilbendicarbonsäureanhydrid zerfällt. Es ist daher wohl anzunehmen, dass dieses Nebenprodukt Diphenylfumarsäure darstellt, welche analog der Fumarsäure unter Wasserabspaltung eine molekulare Umlagerung erleidet.

Dicyanstilben kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden. Zuerst wurde es, wie oben erwähnt, von *Doyer* an Stelle eines erwarteten Bromkörpers erhalten. *Reimer* verfuhr bei seinen ersten Untersuchungen auch im wesentlichen nach *Doyers* Angaben. Er erhitzt 20 gr Benzylcyanid in einem geeigneten, mit Tropftrichter und Ableitungsrohr versehenen Kolben auf etwa 170° und lässt alsdann in kleinen Portionen 27 gr Brom hinzutropfen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem schwarzen Kuchen. Man befreit ihn durch Waschen mit Wasser von anhaftender Bromwasserstoffsäure und löst ihn in einem heissen Gemenge von Alkohol und Chloroform. Die Lösung wird in einer flachen Schale eingedampft, der ausgeschiedene Kristallbrei unter wiederholtem Befeuchten mit Aether zwischen Filtrierpapier scharf ausgepresst und in kochendem Benzol gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich in

*) Ber. 15, 1626.

glänzenden, rötlich gefärbten Blättchen das Dicyanstilben vom Schmelzpunkt 158° aus. Die Ausbeute betrug 25 bis 30 Procent des angewandten Benzylcyanid.

Durch Bromieren des Benzylcyanid bei niederer Temperatur glaubte *Reimer* *) die Bildung der harzigen Beimengungen zu vermeiden. Er erhitzte deshalb Benzylcyanid nur auf 120—130° und liess die entsprechende Menge Brom hinzufliessen. Aus der schwer beweglichen rötlichen Flüssigkeit schied sich alsdann auf Zusatz einer grösseren Menge Aether nach mehrtägigem Stehen Phenylbromacetimidbromid aus, während aus der ätherischen Lösung nach Entfernung des Aethers ein Oel zurückblieb, welches nicht rein zu erhalten war und seinem Verhalten nach aus dem Nitril der Phenylbromessigsäure besteht:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN + HBr$$

es spaltet nämlich leicht Bromwasserstoff ab (bei 160—170°) und hinterlässt einen schwarzen Kuchen, aus welchem Dicyanstilben isoliert werden kann.

Ungleich glatter verläuft die Umwandlung des Phenylbromacetonitrils in Dicyanstilben, wenn man dasselbe in Alkohol löst und einige Stunden mit alkoholischem Cyankalium kocht.

Viel leichter noch als Cyankalium wirkt alkoholisches Kali auf Phenylbromacetronitril. Die Einwirkung ist so heftig, dass der Alkohol ins Sieden gerät, wenn man nicht für Abkühlung sorgt. Nach kurzem Kochen der Lösung, Verjagen des Alkohols unter Wasserzusatz nnd Ansäuern mit Salzsäure, wird Diphenylmaleïnsäureanhydrid, und zwar

---

*) Ber 14, 1797.

eine Ausbeute von 45 Procent des angewandten Benzylcyanids gewonnen.*)

In der letzten Zeit haben *Chalanay* und *Knoevenagel***) noch eine weitere Darstellungsweise des Dicyanstilbens beschrieben. Sie fügen zu einem Molekül Benzylcyanid in Alkohol zunächst zwei Atome Jod in ätherischer Lösung und lassen dann tropfenweise eine Lösung von zwei Atomen Natrium, in der zehnfachen Menge actonfreiem Methylalkohol, unter stetem Umschütteln und guter Abkühlung hinzutropfen. Nachdem der Aether durch freiwilliges Verdunsten entfernt ist, erhält man Dicyanstilben von einer geringen Menge Harz verunreinigt.

Schliesslich seien noch zwei Darstellungsweisen kurz erwähnt, die es gestatten, zu Diphenylmaleïnsäureanhydrid direkt zu gelangen. Zunächst hat *Reimer****) durch Bromieren von Phenylessigsäure bei 230—240° eine, wenn auch nur geringe, Ausbeute (5 Procent) des Anhydrids erhalten. Das nach der Reaktion

$$2\,C_6H_5\cdot CH_2\cdot COOH + 2\,Br_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 - C - CO \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > O \\ C_6H_5 - C - CO \end{array} + 4\,HBr + H_2O$$

freiwerdende Wasser giebt zu sekundären Reaktionen Veranlassung, wodurch die Ausbeute herabgedrückt wird.

Rügheimer†) endlich trägt in Phenylbromessigester, der mit etwa dem dreifachen Volumen vollständig ent-

*) Anschütz und Bendix konnten jedoch nie mehr als 30 Procent erhalten. Ann. 259, 63.

**) Ber. 25, 286.

***) Ber, 13, 747.

†) Ber. 15, 1626.

wässerten Aethers verdünnt ist, Natrium ein. Die Reaktion erfolgt bei Zimmertemperatur langsam unter steter Gasentwicklung. Vom ausgeschiedenen Bromnatrium wird abfiltrirt, der Aether abgedampft und der erhaltene Rückstand mit höchst concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Dabei scheidet sich das in concentrierter Kalilauge schwer lösliche Kalisalz der Säure aus.

Diphenylmaleïnsäureanhydrid schmilzt bei 156°. Es kristallisiert aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln, aus Eisessig in gelben gezackten Blättchen, aus Schwefelkohlenstoff in gut ausgebildeten gelben Prismen. *)

Diphenylmaleïnimid **) wird in grossen gelben Nadeln beim Erhitzen des Anhydrids im zugeschmolzenen Rohr mit wässerigem Ammoniak auf 180° erhalten, auch bildet er sich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf eine kalte alkoholische Lösung von Dicyanstilben. Es schmilzt bei 213° und sublimiert bei höherer Temperatur unzersetzt.

Das Dinitrodiphenylmaleïnsäureanhydrid, ***) welches durch Nitrieren erhalten wird, bildet auch ein in Wasser fast unlösliches Bariumsalz, aber kein Imid. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Paranitrobenzoësäure oxydiert, durch Zinnchlorür zu Diamidodibenzyldicarbonsäureanhydrid (?) reduziert.

Gabriel und *Cohn* †) haben schliesslich noch die

---

*) Die Reaktionen des Anhydrids sind von Reimer (Ber. 13, 745 ff. und 14, 1808), Anschütz und Bendix (Ann. 259, 64), Delisle (Ber. 24, 3621), Gabriel und Cohn (Ber. 24, 3230) die Salze und Ester von Reimer (Ber. 13, 744) beschrieben.

**) Ber. 13, 745.

***) Ber, 14, 1801.

†) Ber. 24, 3228 ff. und 3854 ff.

Einwirkung von Phenylessigsäure auf Diphenylmaleïnsäure-anhydrid studiert. Nach zweistündigem Erhitzen der beiden Verbindungen mit etwas geschmolzenem Natriumacetat auf 165—225° erhielten sie Benzaldiphenylmaleïd:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - C = CHC_6H_5 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > O \\ C_6H_5 - C - CO \end{array}$$

vom Schmelzpunkt 175—176°

Vom Benzaldiphenylmaleïd sind zahlreiche Umsetzungsprodukte erhalten worden. Durch Bromaddition wird die doppelte Bindung aufgehoben unter Bildung von Dibrombenzyldiphenylmaleïd, dieses liefert beim Erhitzen auf 155—160° unter Abspaltung von Bromwasserstoff Brombenzaldiphenylmaleïd. Beim Auflösen in alkoholischer Kalilauge geht der Dibromkörper in Oxybenzaldiphenylmaleïd über, während aus Benzaldiphenylmaleïd mit concentrierter Kalilauge Benzyloxydiphenylmaleïd entsteht. Bei vierstündigem Erhitzen des Maleïds mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° bildet sich das Amid der β-Phenacetyl-α-β-diphenylacrylsäure, durch kochenden Eisessig daraus Benzaldiphenylmaleïmidin. Aethylamin wirkt analog dem Ammoniak. Jodwasserstoffsäure reduziert zu Benzyldiphenylmaleïd. Salpetrige Säure bildet Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd und Dinitrobenzyldiphenylmaleïd. Letzteres spaltet beim längeren Kochen mit Alkohol leicht HNO_2 ab unter Bildung von Nitrobenzaldiphenylmaleïd. Auch das Maleïmidin wird durch salpetrige Säure in Nitroverbindungen übergeführt, und zwar zunächst in das sehr zersetzliche Oxynitrobenzyldiphenylmaleïmidin, dieses geht

durch Kochen mit Acetylchlorid in Nitrobenzaldiphenylmaleïmidin über.

Schliesslich hat auch *Cohn**) noch ein p-Xylaldiphenylmaleïd durch Condensation des Anhydrids mit p-Tolylessigsäure erhalten.

Um einen weiteren Beitrag zur Kenntnis des Diphenylmaleïnsäureanhydrids zu liefern, habe ich es auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. W. von Hofmann zunächst unternommen, auch die Einwirkung einiger Amine auf Diphenylmaleïnsäureanhydrid zu untersuchen.

I. Diphenylmaleïnsäureanhydrid und Amine.

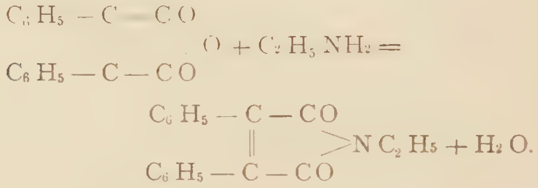
1. Aethyldiphenylmaleïnimid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CO \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > N \cdot C_2H_5. \\ C_6H_5 - C - CO \end{array}$$

2 gr Diphenylmaleïnsäureanhydrid werden mit einem Ueberschusse von Aethylamin, also etwa 4 gr einer 33 procentigen Lösung, und mit 20 ccm Alkohol im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Nach 3 Stunden lässt man erkalten, worauf sich das ganze Rohr mit prachtvoll ausgebildeten, strahlenförmig vereinigten gelben Nadeln erfüllt, die nach dem Absaugen eine verfilzte Masse bilden. Nochmals aus Alkohol umkristallisiert, schmelzen sie bei 108 °. Die Aus-

*) Ber. 24, 3854.

beute beträgt 2 gr, ist also nahezu quantitativ. Die Analyse zeigt, dass die Reaktion im gewünschten Sinne verlaufen ist.

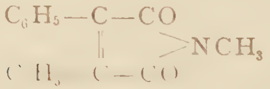


Bei der Verbrennung gaben:

I. 0,1813 gr Substanz, 0,5150 gr CO_2 und 0,0918 gr H_2O.
II. 0,2083 gr Stubstanz 9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 745 mm Barom.

	Berechnet f. $C_{18}H_{15}NO_2$.	Gefunden I.	Gefunden II.
C	77,97	77,47	—
H	5,41	5,62	—
N	5,05	—	5,30

2. Methyldiphenylmaleïnimid.



entsteht ähnlich wie die Aethylverbindung, schmilzt bei 158° und bildet hellgelbe Nadeln.

0,2105 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,6012 gr CO_2 und 0,0984 gr H_2O.

	Berechnet f. $C_{17}H_{13}NO_2$	Gefunden:
C	77,57	77,89
H	4,94	5,19

3. Diphenylmaleïnanil.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CO \\ \qquad\quad \| \qquad > N\,C_6H_5 \\ C_6H_5-C-CO \end{array}$$

bildet sich in gleicher Weise in alkoholischer Lösung bei 100°, kann aber, wie *Anschütz* und *Bendix**) gezeigt haben, auch ohne Zusatz von Alkohol dargestellt werden. Es bildet intensiv gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 174—175°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2224 gr Substanz lieferten 0,6597 gr CO_2 und 0,0968 gr H_2O.

	Berechnet f. $C_{22}H_{15}NO_2$.	Gefunden:
C	81,23	80,90
H	4,62	4,83

Analog dem Anilin reagirt p-Bromanilin und giebt:

4. Diphenylmaleïn-p-bromanil.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CO \\ \qquad\quad \| \qquad > N\cdot C_6H_4Br \\ C_6H_5-C-CO \end{array}$$

prachtvolle braungelbe messbare Kristalle vom Schmelzpunkt 133°.

0,2969 gr Substanz gaben 0,1375 gr AgBr.

	Berechnet f. $C_{22}H_{14}NO_2Br$.	Gefunden:
Br	19,80	19,71

Dagegen ist es mir nicht gelungen, mit o-Nitranilin und Diphenylmaleïnsäureanhydrid das entsprechende o-Nitroderivat zu erhalten.

*) Ann. 259, 65.

5. p-Tolyldiphenylmaleïnimid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CO \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > N \cdot C_6H_4CH_3 \\ C_6H_5 - C - CO \end{array}$$

wird durch dreistündiges Erhitzen von 1 gr Anhydrid mit 2 gr p-Toluidin und 20 ccm Alkohol im Einschlussrohr auf 180 ° in schön ausgebildeten braunen Kristallen vom Schmelzpunkt 192 ° erhalten.

0,2839 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,8465 gr CO_2 und 0,1304 gr H_2O.

Berechnet f. $C_{23}H_{17}NO_2$.		Gefunden:
C	81,41	81.32
H	5,01	5,11

6. β-Naphtyldiphenylmaleïnimid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CO \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > N \cdot C_{10}H_7 \\ C_6H_5 - C - CO \end{array}$$

entsteht, wenn man 1 gr Diphenylmaleïnsäureanhydrid, 2,5 gr β-Naphtylamin und 20 ccm Alkohol drei Stunden auf 180 ° erhitzt. Es bildet einen gelblich grauen kristallinischen Körper vom Schmelzpunkt 192 °.

Bei der Analyse gaben 0,1944 gr Substanz 0,5916 gr CO_2 und 0,0831 gr H_2O.

Berechnet f. $C_{26}H_{17}NO_2$.		Gefunden:
C	83,20	82,99
H	4,53	4,74

7. Aethylendi-diphenylmaleïnimid.

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CO \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > N \\ C_6H_5 - C - CO \end{array}\right)_2 C_2H_4$$

1 gr Anhydrid wird mit ½ gr Aethylendiamin und 20 ccm Alkohol im Rohr auf 100° erhitzt. Nach 3 Stunden ist die ganze Flüssigkeit mit einer undeutlich kristallinischen gelben Masse erfüllt, welche abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wird. Der Rückstand schmilzt noch nicht bei 270° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Aus einer grossen Menge (ca. 1000 Theilen) heissen Eisessigs erhält man den Körper in feinen, kleinen, hellgelben Blättchen. Bequemer ist es jedoch, ihn durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von etwaigen Verunreinigungen zu befreien.

Bei der Verbrennung ergaben:

I. 0,1993 gr Substanz, 0,5667 gr CO_2 und 0,0866 gr H_2O.

II. 0,1031 gr Substanz 5,1 ccm feuchten Stickstoff bei 23,5° und 764 mm Barom.

	Berechnet f. $C_{34}H_{24}N_2O_4$.	Gefunden: I.	II.
C	77,86	77,55	—
H	4,58	4,83	—
N	5,34	—	5,62

8. m-Phenylen-di-diphenylmaleïnimid.

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CO \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > N \\ C_6H_5 - C - CO \end{array}\right)_2 C_6H_4$$

erhält man durch dreistündiges Erhitzen von 1 gr Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit ⅕ gr m-Phenylendiamin und

10 ccm Alkohol auf 100°; es wird durch Wasserzusatz aus der entstandenen Lösung gefällt. Einmal ausgeschieden ist es in Alkohol, ebenso in Benzol, Aether und Chloroform sehr schwer löslich. Zur Reinigung wird wiederholt in Anilin gelöst und durch Alkoholzusatz gefällt. Es bildet ein undeutlich kristallinisches gelbes Pulver, das bei 236° schmilzt.

Die Verbrennung ergab: 0,1905 gr Substanz, 0,5536 gr CO_2 und 0,0770 gr H_2O.

	Berechnet f. $C_{33} H_{24} N_2 O_4$	Gefunden:
C	79,72	79,26
H	4,20	4,49

9. Piperidin und Diphenylmaleïnsäureanhydrid.

Es war nun noch von Interesse zu untersuchen, wie sich sekundäre Basen gegen Diphenylmaleïnsäureanhydrid verhalten würden. Zu diesem Zwecke wurde 1 gr Anhydrid mit 2½ gr Piperidin im Rohr mit 10 ccm Alkohol drei Stunden auf 100° erhitzt. Selbst nach dem Erkalten blieb die Flüssigkeit vollkommen klar und erst beim Eindampfen auf dem Wasserbade schied sich eine braungelbe vom Piperidin durchtränkte Masse aus. Letzteres entfernt man durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade. Der im Rückstände verbliebene Körper ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ausserordentlich löslich. Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Essigester erhält man weisse rosettenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 185—186°. Erwärmt man ihn mit Eisessig, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung Kristalle des Anhydrids aus. Auch durch Salzsäure und Natronlauge wird er in Diphenyl-

maleïnsäureanhydrid und Piperidin gespalten. Den Analysen zufolge ist es durch Zusammentritt von 2 Molekülen Piperidin und einem Molekül des Anhydrids enstanden.

I. 0,2267 gr Substanz gaben 0,6149 gr CO_2 und 0,1535 gr H_2O.

II. 0,2178 gr Substanz gaben 0,5882 gr CO_2 und 0,1502 gr H_2O.

III. 0,2002 gr Substanz gaben 0,5440 gr CO_2 und 0,1386 gr H_2O.

IV. 0,2052 gr. Substanz gaben 13,0 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 755 mm Barom.

Berechnet		Gefunden:			
f. $C_{26}H_{32}N_2O_3$		I.	II.	III.	IV.
C	74,28	73,98	73,66	74,11	—
H	7,62	7,53	7,66	7,69	—
N	6,67	—	—	—	7,09

Man könnte ihm demnach die folgende Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CO \cdot N \cdot C_5H_{10} \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5 - C - COOH;\ HNC_5H_{10} \end{array}$$

erteilen und als Piperidodiphenylmaleïnsaures Piperidin bezeichnen.

10. Chinaldin und Diphenylmaleïnsäureanhydrid.

Gabriel und *Cohn**) erwähnen, dass sich Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit Chinaldin zu einem dem Chino-

---

*) Ber. 24, 3230.

phtalon ähnlichen Farbstoff condensiert. Um denselben genauer zu untersuchen, erhitzte ich 3 gr Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit 3,5 gr Chinaldin und einer Spur essigsaurem Natron 4 bis 5 Stunden in einem kleinen Kölbchen auf etwa 200°. Ein Wasseranflug war an dem oberen Teile der Gefässwandung nicht wahrzunehmen. Beim Umkristallisieren des harzigen Reaktionsproduktes aus Alkohol scheiden sich leicht schön gelbe, gut ausgebildete Nadeln aus, die bei 153° schmelzen. Sie besitzen jedoch keine färbenden Eigenschaften, auch ergiebt die Analyse, dass sie in ihrer Zusammensetzung nicht dem Chinophtalon entsprechen, sondern dass der Körper durch Zusammentritt von

$$2\,C_{10}H_9N + C_{16}H_{10}O_3 = C_{36}H_{28}N_2O_3$$

entstanden ist.

I. 0,2448 gr Substanz gaben 0,7250 gr CO_2 und 0,1159 gr H_2O.

II. 0,1800 gr Substanz gaben 0,5337 gr CO_2 und 0,0859 gr H_2O.

III. 0,1822 gr Substanz gaben 0,0882 gr H_2O.

IV. 0,1822 gr Substanz gaben 8,5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 757 mm Barom.

V. 0,1447 gr Substanz gaben 0,4268 gr CO_2 und 0,0730 gr H_2O.

VI. 0,1776 gr Substanz gaben 0,5271 gr CO_2 und 0,0814 gr H_2O.

VII. 0,1915 gr Substanz gaben 0,5664 gr CO_2 und 0,0890 gr H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
	f. $C_{26}H_{17}NO_2$	f. $C_{36}H_{28}N_2O_3$	I.	II.
C	83,20	80,60	80,77	80,86
H	4,53	5,22	5,26	5,30
N	3,73	5,22	—	—

	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	—	—	80,44	80,94	80,66
H	5,37	—	5,59	5,09	5,17
N	—	5,39	—	—	—

Leider ist mir trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, die Konstitution dieser Verbindung aufzuklären.

Um noch einen weiteren Beitrag zur Kenntnis des Diphenylmaleïnsäureanhydrids zu liefern, unternahm ich es hiernach im Anschluss an die Arbeiten von *Gabriel* und *Cohn**) das Verhalten von m-Tolylessigsäure gegen Diphenylmaleïnsäureanhydrid zu prüfen, in der Absicht, zu dem m-Xylaldiphenylmaleïd und einigen seiner Abkömmlinge zu gelangen.

II. Diphenylmaleïnsäureanhydrid und m-Tolylessigsäure.

11. m-Xylaldiphenylmaleïd.

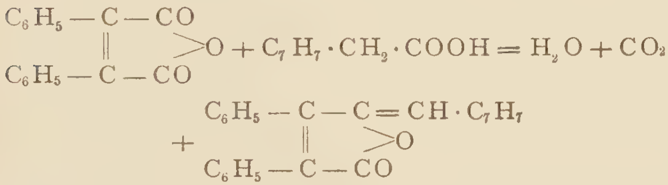
$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - C = CH - C_7H_7 \\ \qquad\quad \| \qquad > O \\ C_6H_5 - C - CO \end{array}$$

10 gr Anhydrid werden mit 10 gr m-Tolylessigsäure und

*) Ber. 24, 3228 ff. und 3854 ff.

0,5 gr wasserfreiem Natriumacetat in einem kurzhalsigen Rundkolben zusammen geschmolzen. Durch den Kork ragt ein Thermometer in die Schmelze und ein dicht über dem Pfropfen abwärts gebogenes Glasrohr ist hindurch gesteckt. Bald nach dem Schmelzen der Masse macht sich reichliche Abspaltung von Wasser und Kohlensäure bemerkbar. Hat dieselbe nachgelassen, so wird die Temperatur etwa eine Stunde auf 160—180° gehalten. Dann erst steigert man langsam bis auf 225°, zuletzt aber kann zur Beendigung der Reaktion noch einige Zeit bis 250° erhitzt werden. Erst nach 5 bis 6 Stunden ist alles Diphenylmaleïnsäureanhydrid in Reaktion getreten. Das gebildete Produkt stellt nach dem Erkalten eine braungelbe glasige Masse dar. Wird die Condensation früher unterbrochen, so erhält man (wie die Analyse I—V zeigt) eine Mischung von Xylaldiphenylmaleïd und Anhydrid, welche sich durch Umkristallisieren nicht scheiden lassen. Das, wie oben angegeben, bereitete Reaktionsprodukt wird, noch flüssig, ausgegossen und sogleich mit der dreifachen Menge kochenden Eisessigs vermischt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein intensiv gelbes Pulver aus, das durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit wird. Wendet man eine grössere Menge des Lösungsmittels an, so erhält man braune, harte radialfaserige Kristalle, die wawellitartige Struktur zeigen und bei 134° schmelzen. Beim Zerkleinern liefern dieselben ebenfalls ein intensiv gelbes Pulver. Sie lösen sich leicht in Chloroform und heissem Eisessig, weniger leicht in Benzol, Alkohol und essigsaurem Aethyl, schwer in Aether. Wie schon erwähnt, ist der Körper nicht leicht ganz rein zu erhalten und zeichnet sich ausserdem durch schwere Verbrennlichkeit aus, sodass bei der Analyse schliesslich

(IX—XI) ein Gemenge von 1 Teil Kupferoxyd mit 2 Teilen Bleichromat zur Verwendung kommen musste; jedenfalls scheint im Hinblick auf die Analysenresultate erwiesen, dass die Reaktion in dem gewünschten Sinne verlaufen ist:



und demnach der Körper aus m-Xylaldiphenylmaleïd besteht.

I. 0,2726 gr Substanz gaben 0,8306 gr CO_2 und 0,1332 gr H_2O.

II. 0,2353 gr Substanz gaben 0,7248 gr CO_2 und 0,1155 gr H_2O.

III. 0,2004 gr Substanz gaben 0,6080 gr CO_2 und 0,1015 gr H_2O.

IV. 0,1902 gr Substanz gaben 0,5848 gr CO_2 und 0,0963 gr H_2O.

V. 0,2144 gr Substanz gaben 0,6445 gr CO_2 und 0,1044 gr H_2O.

VI. 0,2121 gr Substanz gaben 0,6471 gr CO_2 und 0,1046 gr H_2O.

VII. 0,1964 gr Substanz gaben 0,6053 gr CO_2 und 0,0983 gr H_2O.

VIII. 0,2344 gr Substanz gaben 0,7211 gr CO_2 und 0,1169 gr H_2O.

IX. 0,2190 gr Substanz gaben 0,6778 gr CO_2 und 0,1118 gr H_2O.

X. 0,2317 gr Substanz gaben 0,7190 gr CO_2 und 0,1137 gr H_2O.

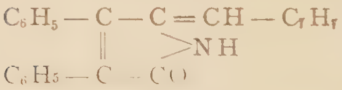
XI. 0,2059 gr Substanz gaben 0,6407 gr CO_2 und 0,1030 gr H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
	f. $C_{24}H_{18}O_2$	[f. $C_{16}H_{10}O_3$].	I.	II.
C	85,21	[76,80]	83,10	84,01
H	5,33	[4,00]	5,43	5,45

	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	82,74	83,85	81,98	83,21	84,05	83,90	84,41
H	5,63	5,62	5,41	5,48	5,56	5,54	5,67

	X.	XI.
C	84,63	84,86
H	5,45	5,56

12. m-Xylaldiphenylmaleïmidin.



5 gr Maleïd werden mit 20 ccm 10procentiger alkoholischer Ammoniaklösung 4 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, welche man auf dem Wasserbade zur Trocknis eindampft. Der gelb gefärbte syrupartige Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert. Hat man der alkoholischen Lösung einige ccm Wasser hinzugefügt, so scheiden sich schon beim Erkalten des Einschlussrohrs lange hellgelbe Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren bei 224—225° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 70 Procent der Theorie. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1864 gr Substanz gaben 0,5820 gr CO_2 und 0,0991 gr H_2O.

Berechnet:	f. $C_{24}H_{19}NO$.	Gefunden:
C	85,46	85,15
H	5,64	5,91

Die Verbindung ist aus dem Maleïd durch Eintritt der NH-Gruppe für ein Sauerstoffatom hervorgegangen, ist also m-Xylaldiphenylmaleïmidin.

Auch mit Aethylamin geht das Maleïd eine Verbindung ein, die in schwach gelblich gefärbten, leicht löslichen feinen Nadeln kristallisiert.

13. m-Nitroxylaldiphenylmaleïd.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - C = C(NO_2) \cdot C_7H_7 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > O \\ C_6H_5 - C - CO \end{array}$$

5 gr fein zerriebenes m-Xylaldiphenylmaleïd werden in 30 ccm Benzol suspendiert, und in das Gemisch ein schneller Strom von salpetriger Säure (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,33) eingeleitet. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 50° und sehr bald ist eine klare Lösung entstanden. Man fährt nun noch etwa 20 Minuten mit dem Einleiten fort und hat alsdann eine klare tief dunkelgrüne Lösung, aus welcher sich selbst nach mehrtägigem Stehen nichts ausscheidet. Wird die Lösung auf dem Wasserbade zur Trocknis eingedampft, so findet eine Zersetzung statt, indem sich Kristalle von Diphenylmaleïnsäureanhydrid abscheiden. Lässt man die Lösung dagegen freiwillig verdunsten, so verbleibt ein Kristallbrei, der aus einer stickstoffhaltigen Substanz besteht. Um sie zu reinigen, wird die Kristallmasse mit wenig Alkohol angerieben und dann ab-

gesogen. Auf dem Filter bleibt ein undeutlich kristallinisches hellgelbes Pulver, welches bei 110° sich zu zersetzen anfängt, ohne jedoch zu schmelzen. Zur weiteren Reinigung sollte die Substanz anfänglich aus heissem Alkohol umkristallisiert werden, erlitt jedoch hierbei ebenfalls eine Zersetzung, denn beim Erkalten der Lösung wurde ein Gemenge von gelben und grünen Kristallen ausgeschieden. Die ersteren erwiesen sich durch den Schmelzpunkt (bei 156°) als Diphenylmaleïnsäureanhydrid, letztere konnten wegen ihrer geringen Menge der Elementaranalyse nicht unterworfen werden. Ihr Schmelzpunkt lag, nachdem sie mechanisch von ihren gelben Begleitern getrennt worden waren, bei 165°.

In grösserer Menge und frei von anderweitigen Beimengungen und Zersetzungsprodukten erhält man diesen bei 165° schmelzenden Körper, wenn man den durch freiwillige Verdunstung der Benzollösung erhaltenen Kristallbrei ohne Anwendung von Wärme in einer reichlichen Menge Alkohol löst und mehrere Tage stehen lässt. Am Boden des Gefässes hatten sich alsdann prachtvoll ausgebildete, grüne, harte, an den Rändern gezackte und zu Rosetten angeordnete Kristalle abgeschieden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1972 gr Substanz gaben 0,5439 gr CO_2 und 0,0806 gr H_2O.

II. 0,2215 gr Substanz gaben 7,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 761 mm Barom.

	Berechnet: f. $C_{24}H_{17}NO_4$	Gefunden: I.	II.
C	75,19	75,22	—
H	4,44	4,54	—
N	3,66	—	3,91

Der Körper ist demnach Nitro-m-xylaldiphenylmaleïd.

Erhitzt man eine grössere Menge des Nitroxylaldiphenylmaleïds im Reagensglase, so tritt plötzlich eine ausserordentlich heftige Verpuffung ein und man bemerkt den stechenden höchst unangenehm im Schlunde kratzenden Geruch des Tolylisocyanats, während man den durch Umkristallisieren gereinigten Rückstand durch den Schmelzpunkt als Diphenylmaleïnsäureanhydrid nachweist. Die Zersetzung ist demnach im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - C = (NO_2) \cdot C_7H_7 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > O \\ C_6H_5 - C - CO \end{array} \quad = C_7H_7NCO \quad + \begin{array}{l} C_6H_5 - C - CO \\ \qquad\quad \| \qquad\quad > O \\ C_6H_5 - C - CO \end{array}$$

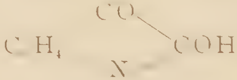
mithin in analoger Weise verlaufen, wie sie zuerst für das Nitrobenzalphtalid nachgewiesen worden ist, welches in Phenylisocyanat und Phtalsäureanhydrid zerfällt.

Aus dem m-Xylaldiphenylmaleïmidin liess sich dagegen ein Nitroprodukt nicht erhalten. Beim Einleiten von salpetriger Säure erfolgte vielmehr sofort Oxydation, wobei sich braungelbe Kristalle von Diphenylmaleïnimid (Schmelzpunkt 213°) abschieden.

Anhang.

Die im Vorhergehenden beschriebene Reaktion zwischen Diphenylmaleïnsäureanhydrid und m-Tolylessigsäure bildet ein neues Beispiel für die Condensation, welche sich zwischen Säureanhydriden und aromatischen Säuren gemäss folgender Gleichung vollzieht:

Wir haben im Folgenden den Versuch gemacht, an Stelle des Säureanhydrids der zweibasischen Säure ein ähnlich constituirtes aromatisches o-Derivat, das Isatin:



anzuwenden, in der Erwartung, dass eine ähnliche Condensation eintreten würde.

Isatin und Phenylessigsäure.

5 gr Isatin werden mit einem Ueberschusse (etwa 10 gr) von Phenylessigsäure und mit 0,5 gr wasserfreiem Natriumacetat in einem weiten Reagensglase oder kleinen Kolben erwärmt. Die Temperatur wird eine halbe Stunde lang konstant auf 200—220° gehalten, wobei der Kolbeninhalt schwach siedet, und sich am Hals des Glases reichlich Wasser verdichtet, welches durch fortgesetztes Austrocknen mit Filtrirpapier entfernt wird. Eine Kohlensäureentwicklung konnte nicht beobachtet werden. Die noch heisse

Masse wird in etwa 30 ccm kochenden Eisessig gegossen, worauf beim Erkalten weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 294—296° sich abscheiden. Die Substanz ist löslich in heissem Eisessig, Nitrobenzol und Alkohol, spurenweise in Benzol und Chloroform.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

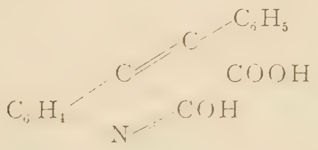
0,1941 gr. Substanz gaben 0,5166 gr CO_2 und 0,0768 gr H_2O.

	Berechnet f. $C_{16}H_{11}NO_3$	Gefunden:
C	72,46	72,58
H	4,12	4,39

Die Reaktion ist also nach der Gleichung:

$$C_8H_5NO_2 + C_8H_8O_2 = C_{16}H_{11}NO_3 + H_2O$$

verlaufen, so dass dem Körper voraussichtlich die Constitution:



zukommen dürfte. Er ist eine Säure und möge daher Isaphensäure genannt werden.

In Ammoniak und verdünnter Natron- und Sodalösung ist die Isaphensäure leicht löslich und bildet ein gut kristallisierendes Blei-, Ammonium- und Silbersalz, dagegen keine Barium-, Calcium- und Kupferverbindung. Das Silbersalz, aus schwach ammoniakalischer Lösung durch Silbernitrat in weissen Flocken gefällt, wurde analysiert:

0,2104 gr Substanz gaben 0,0619 gr Silber.

	Berechnet f. $C_{16}H_{10}NO_3Ag$.	Gefunden:
Ag	29,03	29,42

Brom und Isaphensäure.

Man löst 1 gr Isaphensäure in 20 ccm Eisessig, lässt etwas abkühlen und fügt sodann schnell, ehe die Säure sich wieder abzuscheiden beginnt, 1 gr Brom hinzu. Hierauf lässt man vollständig erkalten, wobei harte kleine Kristalle eines bromhaltigen Körpers ausfallen. Ihr Schmelzpunkt liegt höher als 310° und wurde deshalb nicht genauer bestimmt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2119 gr Substanz gaben 0,1165 gr Ag Br.

	Berechnet f. $C_{16}H_{10}NO_3Br$.	Gefunden:
Br.	23,26	23,39

Es liegt also ein Bromsubstitutionsprodukt vor.

Phosphorchlorid und Isaphensäure.

1 gr Isaphensäure wird mit 5 ccm Phosphortrichlorid und 1,5 gr Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt, bis sich alles gelöst hat, und die Lösung hierauf vorsichtig in kleinen Portionen in kaltes Wasser gegossen. Der flockige Niederschlag wird abfiltriert und aus heissem Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des in kleinen weissen Blättchen kristallisierenden Körpers wurde bei 220° gefunden. Wie die Analyse zeigt, hat sich auch hier nicht die Hydroxylgruppe des Isatinrests, sondern ein Wasserstoffatom durch Chlor substituiert.

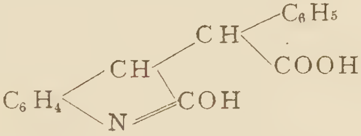
0,2128 gr Substanz gaben 0,0978 gr Ag Cl.

	Berechnet f. $C_{16}H_{10}NO_3Cl$.	Gefunden:
Cl	11,85	11,37

Durch zweistündiges Kochen von 1 gr Isaphensäure mit 0,5 gr rotem Phosphor und 10 gr Jodwasserstoffsäure liess sich nicht Wasserstoff addieren; es wurde durch Wasserzusatz vielmehr unverändertes Ausgangsmaterial in Form eines gelblich weissen Niederschlages zurückgewonnen. Dagegen glückte die

Reduktion der Isaphensäure durch Natriumamalgam.

1 gr Säure löst man in sehr verdünnter Natronlauge und lässt mit 30 gr 4 procentigem Natriumamalgam stehen, bis die Wasserstoffentwickelung beendet ist. Die Lösung wird vom Quecksilber abgegossen und durch Salzsäure gefällt. Die gelblich weissen Flocken können am besten aus Essigsäure umkristallisiert werden; sie bilden dann weisse kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 202°. Sie sind um zwei Wasserstoffatome reicher als Isaphensäure, werden also im Hinblick auf die obige Formel voraussichtlich die Constitution besitzen:



Bei der Verbrennung ergaben:

0,1990 gr Substanz 0,5219 gr CO_2 und 0,0906 gr H_2O.

Berechnet f. $C_{16}H_{13}NO_3$.		Gefunden:
C	71,91	71,53
H	4,87	5,06

Diese Hydroisaphensäure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser. Das durch Silbernitat aus ammoniakalischer Lösung in weissen Flocken gefällte Silbersalz wurde der Analyse unterworfen.

In 0,1963 gr Substanz wurden 0,0564 gr Silber gefunden.

Berechnet f. $C_{16}H_{12}NO_3$ Ag.		Gefunden:
Ag	28,88	28,73

Die Hydroisaphensäure war nur durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigsäure analysenrein zu erhalten; die Ausbeute betrug etwa 50 Procent der Theorie.

Ein Spaltungsprodukt der Isaphensäure liess sich durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im Einschlussrohr auf 180° nicht erhalten.

Diese Versuche zeigen, dass Isatin ebenso, wie die Anhydride zweibasischer Säuren, die Fähigkeit besitzt, sich mit phenylierter Essigsäure zu condensieren, wenn auch mit dem wesentlichen Unterschied, dass Isatin lediglich unter Wasserabspaltung eine Säure bildet, während die bis jetzt nach dieser Richtung hin untersuchten Anhydride zweibasischer Säuren, wie z. B. das der Phtalsäure und der Diphenylmaleïnsäure, unter Austritt von Kohlensäure und Wasser Benzalverbindungen ergeben haben.

Es war nun schliesslich noch von Interesse, zu untersuchen, ob sich Isatin auch mit Essigsäureanhydrid condensieren würde. Zu diesem Zweck wurde 1 gr Isatin mit 6 ccm Essigsäureanhydrid und 0,3 gr Natriumacetat mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Jedoch blieb das Isatin unverändert.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Wintersemester 1891/92 und im Sommersemester 1892 im I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meines hochverehrten Lehrers, des verstorbenen Geheimrats *von Hofmann*, in aufrichtigster Dankbarkeit für das liebenswürdige Wohlwollen und Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, zu gedenken.

Herrn Prof. Dr. *S. Gabriel* danke ich herzlich für die wertvollen Ratschläge und die unausgesetzte Aufmerksamsamkeit, die er meinen Untersuchungen schenkte.

Thesen.

I.

Der Weiterbetrieb einer bereits genehmigten chemischen Fabrikanlage kann wegen nachträglich sich herausstellender Nachteile und Gefahren für das Gemeinwohl nur durch die höhere Verwaltungsbehörde, gegen Entschädigung des Besitzers, nicht aber durch polizeiliche Anordnungen beschränkt oder verboten werden.

II.

Eine quantitative Analyse von Fetten, Oelen und Wachsarten ist nur mit Hilfe der sogenannten quantitativen Reaktionen ausführbar.

III.

Es giebt Pflanzen, welche den elementaren Stickstoff verarbeiten.

Vita.

Natus sum Gerardus Robertus Gysae die XII. mensis Maii anno h. s. LXXI. in oppido Pomeraniae, quod Stolp appellatur patre Roberto, matre Margareta e gente Liebe. Fidem profiteor evangelicam.

In vico Oberlössnits prope Dresdam sito, quo pater me infante transmigravit, litterarum rudimentis imbutus, puer decem annorum inter discipulos receptus sum Gymnasii Wettiniani. Quod cum octo annorum spatio percurrissem, rectore Ottone Meltzer praeceptore praestantissimo maturitatis testimonium adeptus sum.

Deinde per septem semestria in polytechnico Dresdensi et in universistate Berolinensi studiis me dedi cum aliis, tum chemicis physicis philosophicis.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Biedermann, Dilthey, Fuhrmann, Gabriel, Helm, Hempel, de Hofmann (†), Kundt, Rammelsberg, Schmitt, Sell, Wichelhaus.

Exercitationibus chemicis in laboratoriis virorum praeclarissimorum interfui Hempel, Rammelsberg, de Hofmann.

Quibus praeceptoribus quantum debeam, animo gratissimo semper reminiscar. Inprimis autem A. W. de Hofmann, qui usque ad mortem studia mea benevolentissime fovebat, pia memoria prosequi nunquam desistam, et gratias ago quam maximas S. Gabriel, viro doctissimo, qui in dissertatione perficienda consilium suum summa liberalitate mihi impertivit